

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭57-28089

⑫ Int. Cl.³
 C 07 D 473/12
 A 23 F 3/38
 5/22

識別記号

厅内整理番号
 6736-4C
 6812-4B
 6812-4B

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月15日
 発明の数 1
 契査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 脱カフェイン方法

⑮ 特願 昭56-92072
 ⑯ 出願 昭56(1981)6月15日
 優先権主張 ⑰ 1980年6月16日 ⑲ 米国(US)
 ⑳ 159909
 ㉑ 発明者 ソール・ノーマン・カツツ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州

10952モンゼイ・ドーチエスター
 ⑭ ドライブ7

⑮ 出願人 ゼネラル・フーズ・コーポレーション
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 10625ホワイト・プレインズ・
 ノース・ストリート250
 ㉑ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書

1. 「発明の名称」

脱カフェイン方法

2. 「特許請求の範囲」

1. (a) カフェイン含有水溶液を、固体カフェイン吸着剤と液状水非混和性カフェイン特異性溶媒とを含有するスラリーに接触させ、
- (b) カフェインの少なくとも一部が、水溶液から抽出されかつ固体カフェイン吸着剤によつて吸着されるのに十分な時間カフェイン含有水溶液をスラリーと接触状態に維持し、そして
- (c) カフェイン含有水溶液をスラリーから分離する、

各工程からなることを特徴とするカフェイン含有水溶液の脱カフェイン方法。

2. カフェイン含有水溶液が、ニーヒーまたは紅茶抽出物である特許請求範囲第1項記載の方法。
3. カフェイン含有水溶液が、生ニーヒー抽出物である特許請求範囲第3項記載の方法。

4. カフェイン含有水溶液が、ばい炒コーヒー抽出物である特許請求範囲第2項記載の方法。
5. ばい炒コーヒー抽出物が、揮発物をストリップされている特許請求範囲を項記載の方法。
6. 固体吸着剤を通常的にスラリーから除去し、再生吸着剤を添加する特許請求範囲第1項記載の方法。
7. 该機中の温度を50~160°Cの範囲内に維持する特許請求範囲第6項記載の方法。
8. 固体カフェイン吸着剤が活性炭、グレー、水和ケイ酸塩、ゼオライト、イオン交換樹脂、非イオン性吸着樹脂、およびこれらのいずれかの組合せからなる群から選択された一種からなる特許請求範囲第1項記載の方法。
9. 固体カフェイン吸着剤が、活性炭からなる特許請求範囲第8項記載の方法。
10. 液状水非混和性カフェイン特異性溶剤が、石油、脂肪酸、脂肪アルコール、およびトリグリセライドから選択された一種からなる特許請求範囲第1項記載の方法。

(特開昭57-28089(2))

特許請求範囲第1項記載の方法。

11. 斯ラリーがスラリーの重量をベースにした2-50%固体カフェイン吸着剤からなる特許請求範囲第1項記載の方法。

12. 斯ラリーがスラリーの重量をベースにした5-20%固体カフェイン吸着剤からなる特許請求範囲第9項、同第10項または同第11項のいずれか1項記載の方法。

13. カフェイン含有水溶液の重量に対しスラリーの重量比が1:1ないし20:1の範囲内にある特許請求範囲第1項記載の方法。

14. カフェイン含有水溶液の重量に対するスラリーの重量比が2:1~10:1の範囲内にある特許請求範囲第9項、同第10項または同第11項のいずれか1項記載の方法。

15. 液状水非混和性カフェイン特異性溶剤中のカフェイン濃度が溶剤の重量をベースにして少なくとも0.08%以上に維持する特許請求範囲第1項記載の方法。

16. 更に液状水非混和性カフェイン特異性溶剤を固体カフェイン吸着剤から分離する工程からなる特

-20%活性炭を含有する特許請求範囲第22項記載の方法。

26. 接触中の温度を50°~100°Cの範囲内に維持する特許請求範囲第83項記載の方法。

25. カフェイン含有水溶液に対する液状水非混和性カフェイン特異性溶剤の比が5:1以下である特許請求範囲第24項記載の方法。

8.【発明の詳細な説明】

本発明は脱カフェインに関するものである。更に詳しくは液状カフェイン特異性溶剤中に二相の抽出剤即ち固体吸着剤のスラリーと水溶液を接触させることにより脱カフェインするための新規の方法に関するものである。

先行技術においては、茶、コーヒーなどからの植物抽出物のような水溶液から効果的かつ非破壊的にカフェインを除去する方法が探求されてきた。既知の方法はすべて少くとも2つの共通の問題をかゝえている。第一はカフェイン除去方法が最終製品製造経費を増すので出来るだけその経費を減ずることが望ましい。第二にそれらはすべて天然

17. 更にカフェインを固体カフェイン吸着剤から除去する工程を含む特許請求範囲第16項記載の方法。

18. 更にカフェインを液状水非混和性カフェイン特異性溶剤から除去する工程を含む特許請求範囲第16項記載の方法。

19. 液状水非混和性カフェイン特異性溶剤を溶媒の重量をベースにした少なくとも0.08%に維持する特許請求範囲第16項記載の方法。

20. 液状水非混和性カフェイン特異性溶剤が石油、脂肪酸、脂肪アルコールおよびトリグリセライドからなる群から選択された一種からなる特許請求範囲第16項記載の方法。

21. 固体カフェイン吸着剤が活性炭からなる特許請求範囲第20項記載の方法。

22. カフェイン含有水溶液の重量に対するスラリーの重量比が2:1~10:1の範囲内にある特許請求範囲第20項記載の方法。

23. スラリーがスラリーの重量をベースにして5

成分の化学的純度を変えたり恐らく少量の残渣を残存せしめて最終製品の香料および品質に影響を与えることである。故に同様または改良した香料や品質の製品を製造する既知の技術以上に経済的な代替法を提供することが望ましい。

商業的脱カフェインにはしばしばペーテルらによる炭酸化炭化水素溶剤を使用する米国特許第8,071,268号およびベリーらによるコーヒー可溶物のカフェイン不足溶被を使用する米国特許第2,309,098号記載のような企画の生コーヒー一豆からの溶剤抽出が含まれる。アドラーらによる米国特許第2,938,385号記載のような水不混和性溶剤による水溶液からのカフェイン抽出もまた商業的に重要である。

しかし、代替溶剤の使用や溶剤/製品の接触の必要性を除去を可能とする広範囲の他の方法が特許文献中に記載されている。例えはベルギー特許第835,560号にはカフェイン溶液に対する液状抽出剤の比が約20:1においてカフェイン水溶液を液状水不混和性脂肪抽出剤に接触させる方

法が開示されている。高容量の液状抽出剤が高価となるためかゝる方法の商業的利用価値を著しく減ずる。

カフェイン特異性溶剤を多く使用する代替法でカントンは米国特許第4,118,888号に透析的膜が分離を行うのに使用されることを報載した。溶剤は抽出したカフェインを収集するためにカフェインを原料溶液から移行するだけに使用している。

液状抽出剤にすべて代わるものとして多くの特許が固体吸着剤を教示している。例えば英國特許第1,458,834号は重合非イオン性吸着樹脂によつて水溶液からカフェイン除去を記載している。これらの内蔵のあるものは効果があり高品質の製品を生ずるが希望するもの以上に高価である。クレマーによる米国特許第2,891,981号および第2,416,484号のような他の特許では吸着剤としてグレーを論じているが、このような商業上の使用に対して十分選択的ではない。同様に、クロスマンにより米国特許第2,875,550号に開示された水和ケイ酸塩はカフェイン以外の質量な

掩し、(c)カフェイン含有水溶液をスラリーから分離する工程からなるカフェイン含有水溶液の脱カフェインのための新規の方法を提供する。

本方法はカフェインをどのようなカフェイン含有水溶液からも除去するために有用であるが、コーヒーおよび茶のような水性植物抽出物に対して主要な利用を見出した。カフェインに対する高い特異性のためコーヒー抽出物は生のまたは焙い炒コーヒー豆から抽出されるものでない。抽出物が焙い炒コーヒーからの場合カフェイン除去のため抽出物をスラリーに接触せしむる以前に水性抽出物から揮発性香料および芳香族をストリップし、かつ吸引することが好ましい。次にアドラー等による米国特許第3,988,895号に記載されたように脱カフェインした抽出物は収集した抽出物と混合し可溶性粉不形成に乾燥出来る。しかしこれが必然でなく抽出物をスラリー中に使用した水不溶性溶剤から除去出来る代替法を企図した製品がある。

抽出剤スラリー中に使用される液状水不溶性和

特許昭57-28089(3)

コーヒー固型物を除去した。ベンダーによる米国特許第2,478,881号、シュマンによる米国特許第2,509,545号、およびローズリウスらによる米国特許第4,168,824号のよう他の特許は活性炭によるカフェインの抽出を示してゐる。しかしこれらの特許はいずれも活性炭がカフェインに特異ではなく多くの他の固体を吸収するため水性抽出物を活性炭と直接接触せしめて脱カフェインを示唆したものはない。

既に液体脂肪抽出剤を用いた先行技術の試みは必要な多量の抽出剤を減少する改良を要し、固体吸着剤を使用する系も高価にすぎ、あるいは十分透析的でない。従つて現在脱カフェインの代替法の改良と提供の必要性が存在する。

本発明は(c)カフェイン含有水溶液をカフェイン固体吸着剤と液状水不溶性カフェイン特異性溶剤とを含有するスラリーに接触せしめ、(b)カフェインの少なくとも一部を水溶液から抽出し、固体カフェイン吸着剤により吸着するのに十分な時間カフェイン含有水溶液をスラリーに接触させて離

カフェイン特異性溶剤は2つの重要な機能を与える。第一は原料水溶液からカフェインを抽出し、第二はカフェインに対する高い選択性によつて供給溶剤中に存在する他の貴重な材料が選別される。本発明の一長所は溶剤がカフェインを保持する高い能力を持つ必要がないことである。従つて高い選択性を持つがカフェインを保持する能力の低い溶剤が使用され良好な結果を与える。溶剤は必ず固体カフェイン吸着剤によつてカフェインを清浄にする。本発明の他の長所は溶剤の選択性と固体吸着剤とが相加的であつてスラリーはいずれか単独の場合は以上に選択的である。

溶剤、固体吸着剤、溶剤の吸着剤に対する比率および接触の条件の適当な組合せの選択は最大の効率的の脱カフェイン率を維持するのに重要である。一般的目安として、適当な相対的な量および接触の時間および温度の適当な条件において適当な溶剤と固体吸着剤とを操作し、溶剤中のカフェイン濃度を溶剤の質量をベースにして0.08%以下の水準に維持することが望ましい。

特許昭57-28089(4)

好みしくは、カフェイン濃度は0.15%以下の濃度に維持される。結果、抽出性はこの値を指示し、これら以外の濃度はある状態において好みしい。

溶液は規定された処理条件では液体でなければならぬ。そしてカフェイン含有原料水溶液の中で非混和性でなければならない。原料溶液との直接接触が達成されるため液体であることは溶剤に対して重要である。溶剤の抽出は抽出出液と混合せん断の水準が原料水溶液内に適宜分散して保持され十分に低いことが好みしい。不混和性の性質は最終製品の香料または性質に著しい影響を与える量で溶剤がカフェイン含有水溶液に溶解せねため重要である。溶剤は抽出出来る如何なる量もカフェイン含有水溶液中に溶解するのに十分非混和性であることが好みしい。また、溶剤相内および水相外で固体吸着剤を維持するのに十分相互に親和するとは溶剤と固体吸着剤に重要なである。

本発明によれば溶剤として使用出来る材料は石油類、トリグリセリド脂肪酸、脂肪族アルコール、

脂肪酸はオレイン酸、ステアリン酸、オクタノン酸等が好みしくこれら群のうち過酸の酸が好みしい。同様にステアリルアルコールのような長鎖脂肪族アルコールがこの群のうちで好みしい。

本発明のスラリーに使用された固体カフェイン吸着剤は処理条件でカフェインを吸着し物理的に安定と知られたものから選択出来る。既知のカフェイン吸着剤はクレマーによる米国特許第2,291,911号および米国特許第2,416,484号記載のようなクレー、ターケンらによる米国特許第8,108,846号表示のようなイオン交換樹脂、クロスマントによる米国特許第2,275号の示す水和ケイ酸塩、直合非イオン性吸着樹脂特にクロスマントによる米国特許第8,581,468号に開示されたタイプのステレジビニルベンゼン高分子樹脂、活性炭物にココやしままたは石炭から説得した別別した活性炭である。これらの中活性炭は価格と効力の好みしい均衡のため好みしい。

固体吸着剤は処理条件に必要を強調および所要の期間スラリーをカフェイン含有水溶液に接触さ

および処理条件下で液体であるその他のカフェイン特異性水非混和性物質である。トリグリセリドは植物または動物源から説得出来る。適当なトリグリセリドは大豆油、とうもろこし油、やし油、絹実油、落花生油、サフラワー油、バーム核油、ひまわり油、菜種油、コーヒー油およびこれらの混合物である。脂肪は本来乳化力が低いものであるか、または高せん断条件で水に最初に乳化し、油の主要部と容易に混和しない部分をすべて分離することにより処理するのが好みしい。またカフェイン特異性溶剤は0.02以上更に好みしくは0.1以上の分配係数を有することが好みしい。

水系脂肪が使用されるが処理に使用される高温で特に周期的に油の精製中に起る温度で発煙したり分解するため好みしくない。同様に臓脂、ラードおよびベター脂肪も恐らく使用出来るが除去に費用のかかる多量の不純物を含有する。しかしそれらを選択しない第一の理由は経済性である。通常な石油は軽質石油のような業界周知の植物油である。これらの油は安定性の良いため好みしい。

せた後、水非混和性溶剤から分離出来る容易さに合致した最高の表面積を持たねばならない。特にココやしままたは石炭に起来した活性炭の場合、1,000-3,000メッシュの粒子径が効果があることを見出されている。これら材料の天然の気孔率は更に表面積を増加し溶剤からカフェインを除去する効率を増加する。

水非混和性溶剤中の固体吸着剤の濃度は多くの要因に依存している。即ち、原料水溶液中のカフェインの濃度、固体吸着剤と液状溶剤のカフェインを保持する混合能力、カフェインを保持し、しかも抽出を行なう高選択性を維持する個々の能力、カフェインを保持し、しかも溶剤からカフェインの除去を施行する選択性を維持する固体吸着剤の個々の能力、原料水溶液中のカフェイン濃度の所期の減少、連続処理において固体吸着剤を更新する速度、水性液体と接触させるためのスラリーの有効量および列举した要因のいずれにも影響しままたは説得出来る性質を含めた他の個々の要因。

これらの要因とそれらの相互関係のすべてを詳細に研究をしてはいないが、系中のカフェインの量が少なくとも等しい水準で溶剤と吸着剤の混合能力を維持することは望ましいようである。そして、固体吸着剤は全カフェインの少なくとも半量を保持する能力を考えるので効果のある量が存在せねばならない。好ましくは、混合能力はスラリーと接触して溶液中のカフェインの量より少なくとも50%以上存在すべきである。好ましくは、スラリーはスラリーの重量をベースにして約2-約50%の固体吸着剤を含有する。最も好ましくは、スラリーはスラリーの重量をベースにして固体吸着剤の約5-20%を含有する。

本発明の一長所は溶剤として水非混和性脂肪材料を使用する先行技術の方法に比較して必要な溶剤の減少した水準である。カフェイン含有水溶液の量に対するスラリーの比率は20:1より著しく少なく1:1以下比率を若干の効果が得られる。最も好ましいのは溶液の量に対する溶剤の重量比率を5:1以下に維持することでありこれ

法により再生出来る。

油は相対的に宿容に残留して有効性を失す処理は必要がない。

しかし、一定期間を過ぎると劣化または他の好ましくない化合物が充満されて放棄するか既知の技術により再生される。例えば加熱してカフェインを昇華出来る。しかし、抽出の高燃進力を維持するため単にカフェインを除去する処理を特別に必要としないことが本発明の一長所である。固体カフェイン吸着剤は好抽出率を維持するため溶剤から過剰のカフェイン基準を連続的に除去する。

またスラリーとカフェイン水溶液間の接触中離脱される温度は本発明により好抽出を得るために重要である。温度は抽出カフェインの保持に対して抽出溶剤の選択性、およびスラリー成分の相対的容量に影響する。温度はまた水溶液中に存在する所望のコーヒー香料および茶の香料に影響する。しかし、約50-100℃の範囲内の温度は好結果を与えると思われる。抽出温度の選択は材料、処理装置、および使用条件およびこの範囲内

特開昭57-28089(5)はスラリーを形成するために溶剤に添加した固体吸着剤の量は溶剤中のカフェインの濃度を溶剤の量をベースにした0.03%以下の水準に維持するのに効果がある。本発明によつて容易に達成できる。吸着剤が活性炭であり、カフェイン含有水溶液が約1.0-3.5%，最も典型的には1.5-2.8%のカフェイン含有固体を含む代表的コーヒー抽出物である場合、スラリーの重量の約3-20%の炭素濃度が有効である。

本発明の方法は如何なる程度のカフェイン除去にも使用出来る。この方法は向成または向流量によるパンチ、半連續および連続処理に適応出来る。しかし、回転円板接触器またはカーカラムのような液-液接触塔中にスラリーとカフェインリソチの水溶液を両流で過剰させることにより連続的に実験出来る。スラリーと水溶液は必要な不混和性によつて容易に分離出来る。スラリーは次に連続的にろ過して吸着剤を除去し溶剤の再循環に先立ち活性炭を連続的に液-液接触塔に添加する。炭素は加熱および溶剤再生のようなら既知の方

が範囲外に保存している。

液-液接触塔内の全接触時間または滞留時間は前記にあげた要因ならびにカフェイン抽出の所望の程度にかゝつて、相溶性は調整要因であるが過度に長時間の接触は速にコーヒー、紅茶の苦味に影響することに留意せねばならない。当業者は必摂に応じて実施例中で示した複雑的状態を与えたこれらの要因の均衡を保つことが出来る。

次の実験例は本発明を実施するため下記各の方法と考えられるものを具体的に説明するために提供した。データは通常の当業者に手引を与える説明の目的のためのものでいざれに用しても制限されるものではない。別に指示の無い限り部分および多くはすべて量で示される。

実施例

~速の生のおよび焙煎コーヒー抽出物を指示された水非混和性溶剤とスラリーの1.0質量%のグルニル活性炭粉を含有するスラリーと接触せしめて脱カフェインを実施した。

生コーヒー抽出物は2.5%の総固形含量と2.5%

特願57-28089(6)

のカフェイン対脱脂形の比率を有した。

されるものとする。

ばい砂ニーヒー抽出物は20%の脱脂形含量と
20.8のカフェイン対脱脂形の比率を有した。

すべての抽出は純重量0.1gのバッチで8日で
20時間実施した。各抽出は0.02gの水性コー
ヒー抽出物および0.08gの指示した溶剤と炭酸
ガスを抽出物に対する溶剤比4:1に対して使用した。
結果を下記の表に結括し良好な脱カフェインと良
好な特異性を示した。

抽出物	溶 剤	脱カフェ イン%	金属体/カ フェインの 生成物比率	見出び セス分率	溶剤溶存 率
				百分率 数	
生 鮎油	3.8.0	40.5	0.15	1.58	
生 とうもろこし油	49.4	49.7	0.24	2.44	
ばい砂 鮎油	52.8	44.1	0.28	2.80	
ばい砂 とうもろこし油	50.2	41.9	0.25	2.58	

前記の説明は本発明を通常の当業者がこれを実
施出来るようして説明する目的のためである。審見
により明白となる本発明の修正や変更のすべてを
許すものではない。しかしこれらの修正および
変更は特許請求範囲に限定した発明の範囲に合

特許出願人 ゼネラル・フーズ・コーポレーション
代理人弁護士湯浅泰三
(外2名)